

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年1月8日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/002881 A1

(51) 国際特許分類7:

C01B 3/10, 3/06

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/006050

(22) 国際出願日:

2003年5月15日 (15.05.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-185563 2002年6月26日 (26.06.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ウチヤ・  
サーモスタッフ株式会社 (UCHIYA THERMOSTAT  
CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒341-0037 埼玉県 三郷市 高州2丁  
目176番1号 Saitama (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 大塚 潔 (OTSUKA,Kiyoshi) [JP/JP]; 〒335-  
0025 埼玉県戸田市南町4-16-701 Saitama (JP).

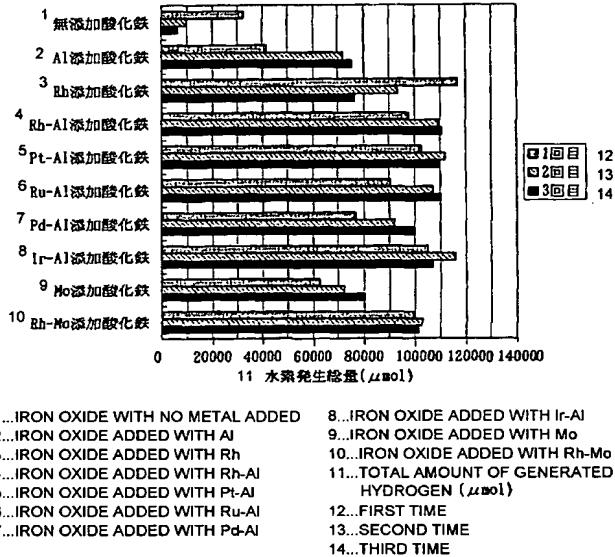
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 竹中壮 (TAKE-  
NAKA,Sakae) [JP/JP]; 〒144-0045 東京都大田区南六  
郷3-23-1-1303 Tokyo (JP). 中村清純 (NAKA-  
MURA,Kiyozumi) [JP/JP]; 〒341-0037 埼玉県三郷市  
高州2丁目176番1号 ウチヤ・サーモスタッフ株式会社  
内 Saitama (JP). 飯塚和幸 (IZUKA,Kazuyuki) [JP/JP];  
〒341-0037 埼玉県三郷市高州2丁目176番1号  
ウチヤ・サーモスタッフ株式会社内 Saitama (JP).(74) 代理人: 三中英治, 外 (MINAKA,Eiji et al.); 〒111-  
0053 東京都台東区浅草橋5-25-12 三中國際特許事務  
所 Tokyo (JP).

[統葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN AND APPARATUS FOR SUPPLYING HYDROGEN

(54) 発明の名称: 水素製造方法および水素供給装置



1...IRON OXIDE WITH NO METAL ADDED    8...IRON OXIDE ADDED WITH Ir-Al  
 2...IRON OXIDE ADDED WITH Al    9...IRON OXIDE ADDED WITH Mo  
 3...IRON OXIDE ADDED WITH Rh    10...IRON OXIDE ADDED WITH Rh-Mo  
 4...IRON OXIDE ADDED WITH Rh-Al    11...TOTAL AMOUNT OF GENERATED  
 5...IRON OXIDE ADDED WITH Pt-Al    HYDROGEN (μmol)  
 6...IRON OXIDE ADDED WITH Ru-Al    12...FIRST TIME  
 7...IRON OXIDE ADDED WITH Pd-Al    13...SECOND TIME  
 14...THIRD TIME

(57) Abstract: A method for producing hydrogen involving contacting steam or a gas containing steam with iron or an iron oxide, wherein the iron or the iron oxide is added with at least one metal of Rh, Ir, Ru, Pd, Pt and Os and at least one metal of Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Al, Ga, Mg, Sc, Ni and Cu. The method provides a medium for generating hydrogen which is capable of generating hydrogen at a relatively low temperature and at a great generation rate, is free from the decrease of activity, and is resistant to repeated oxidation and reduction, which leads to the decomposition of water and production of hydrogen with good efficiency.

(57) 要約: 低温でも水素の発生ができ、水素発生速度が速く、活性が低下することなく、酸化・還元の繰り返しに対する耐久性のある水素発生用媒体を提供することにより、効率的に水を分解し水素を製造する方法を提供する。鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、鉄ま

[統葉有]

WO 2004/002881 A1



(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

たは酸化鉄に、Rh、Ir、Ru、Pd、PtおよびOsのうちの少なくともいずれか一つの金属と、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、NiおよびCuのうちの少なくともいずれか一つの金属とを添加する。

## 明細書

## 水素製造方法および水素供給装置

## 5 技術分野

本発明は、水を分解し水素を効率良く製造する技術に関する。

## 背景技術

石油・天然ガスを原料とした部分酸化や水蒸気改質は水素合成の際に多くの炭酸ガスを発生する。そこで、炭酸ガスを発生しない方法として太陽熱を利用したUT-3サイクルや、特開平07-267601号公報の方法が提案されている。しかし、この方法は太陽熱を利用するに当たり、大きなシステムが必要で、コストもそれに伴い多大なものになる。

また、水素を安全に貯蔵・運搬する手段として高圧ボンベの代わりに、水素吸蔵合金を用いる提案が多くなされているが、水素吸蔵合金への水素吸蔵には高い水素圧が必要であり、空気および水蒸気雰囲気下で使用できなく、非常に高価である、などの問題点がある。

水素と空気を原料とした燃料電池の場合、メタノールやガソリンの水蒸気改質により水素を供給する方法が一般的で多くの発明が提案されているが、いずれの方法も一酸化炭素、炭酸ガスの発生が同時に起こり、特に一酸化炭素は燃料電池電極の被毒の問題により、10 ppm以下に除去するための装置が必要となり、コストが多大にかかっている。

水から水素を製造する方法として、スチームアイアン法が知られている。この方法は、鉄のみの酸化還元 ( $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} (\text{Fe}_3\text{O}_4) \rightarrow \text{Fe}$ ) を反応に利用する方法だが、反応には例えば600°C以上の高い温度が必要であり、酸化還元を繰り返すと金属鉄が凝集していく、いわゆるシンタリングが発生し、金属鉄の活性が急速に低下するという欠点があった。従って、シンタリング現象が起こらない、耐久性に優れ、高い活性を示す水素発生用媒体（酸化還元材料）が要望されていた。

上述のような従来の問題に鑑みて、本願の発明者は先に出願した特願2001-102845において、水素発生反応速度が速く、活性が低下することなく、酸化還元の繰り返しに対する耐久性のある水素発生媒体（酸化還元材料）を用いる水素製造方法を提案した。すなわち、鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸氣を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、NiおよびCuのうちの少なくともいずれか一つの金属とを添加することにより、効率的に水素を製造する。

本発明の課題は、従来の水から水素を製造する方法よりも効率的に水を分解し水素を製造すること、または従来の方法よりも低温で水素を発生することが可能な方法を提供するものであり、先の特願2001-102845の発明を踏まえ、水素製造方法を提供するものである。

#### 発明の開示

本発明においては、上記の課題を、請求項1に記載のように、鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸氣を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に、Rh、Ir、Ru、Pd、PtおよびOsのうちの少なくともいずれか一つの金属を添加することを特徴とする水素製造方法により、達成する。

また、上記の課題を、請求項2記載のように、鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸氣を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に、Rh、Ir、Ru、Pd、PtおよびOsのうちの少なくともいずれか一つの金属と、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、NiおよびCuのうちの少なくともいずれか一つの金属とを添加することを特徴とする水素製造方法により、達成する。

本発明において、原料として使用する水は、必ずしも純水でなくても良く、水道水、工業用水などが用いられる。

また、本発明に用いる鉄は、純鉄、酸化鉄、硝酸鉄、塩化鉄または硫酸鉄などの鉄化合物が原料に用いられる。

更に、本発明において鉄または酸化鉄に添加される第1の金属は、白金族の少なくともいずれか一つであり、好ましくは、Rh、Ir、Ru、Pd、PtおよびOsのうちの少なくともいずれか一つが選ばれる。

また、本発明において鉄または酸化鉄に添加される金属は、白金族の少なくともいずれか一つと、第2の添加金属として、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、NiおよびCuのうちの少なくともいずれか一つを追加してもよい。

鉄または酸化鉄に添加する白金族の添加量は、金属原子のモル数で計算して、好ましくは全金属原子の0.1～30mol%、より好ましくは0.5～15mol%になるように調製する。

第1の添加金属（白金族）および第2の添加金属とも、0.1mol%未満の添加量では水素発生効率向上の効果がなく、また30mol%より多い場合、酸化・還元反応の効率が悪くなる。

金属の添加方法は、物理混合または含浸法、好ましくは共沈法により調製する。調製した鉄化合物は、効率よく利用するために、粉末状またはペレット状、円筒状、ハニカム構造、不織布形状など、反応に適した表面積の大きい形状が選択され、水の分解反応に用いられる。

この鉄化合物は、反応装置内に置かれ、水素などにより還元する。この還元された鉄化合物に、水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する。この際、水と反応した鉄は酸化鉄になる。なお、この酸化・還元反応は600°C未満の低い温度で行うこともできる。

本発明によれば、局地設備用、工場用、家庭用もしくは車両搭載用の燃料電池に、燃料電池の電極を被毒する一酸化炭素の発生無しに、水素を安価に供給することができる。製造した水素は燃料電池に用いられるだけでなく、水素バーナなどの広範囲な水素供給手段として用いることができる。また、還元された鉄化合物を容器に充填させ可搬型水素供給カセットとして、前述したような燃料電池などの水素供給手段に用いることができる。

更に、本発明によれば、内部に水素発生用媒体が収納されるとともに少なくとも2つの配管取付け手段を具備した可搬カセットからなり、前記水素発生用媒体

が鉄または酸化鉄を主成分とし、これに白金族の金属または白金族の金属と前記第2の添加金属とが添加されたものであり、該カセットは前記配管取付け手段の一方を介して水または水蒸気が注入されて、水が分解して発生した水素を、他方の連結孔配管取付け手段から水素消費装置へ供給可能であることを特徴とする水  
5 素供給装置が提供される。

カセットの内部にはヒータが設けられていてもよい。更に、カセットには不活性ガスまたは空気を供給する配管が設けられていてもよい。なお、空気は水分解反応の際に、空気と還元された酸化鉄の反応による反応熱を、水分解反応に利用する場合に用いられる。

10 水と反応し酸化された鉄は、再度水素などにより還元され、活性が低下することなく繰り返し酸化還元媒体として用いることができる。

前記のような効果が得られたる理由は、シンタリングの防止、固体中の酸素拡散速度の促進、表面での水分解活性の向上などが推察できる。

特に、本発明のように白金族の金属を添加すると、還元反応速度および酸化反  
15 応速度が非常に高くなる傾向がある。

#### 図面の簡単な説明

以下、本発明の実施例を図示した添付図面を参照して、本発明につき詳細に説明する。

20 第1図は、本発明の実施例に用いた鉄化合物の反応システムの概略図である。

第2図は、水分解反応時の水素発生速度と反応温度を示すグラフである。

第3図は、水素発生総量を示すグラフである。

第4図は、本発明の、水素発生用媒体が入った反応容器と水を供給するための装置を管で結合させた構成を示す図である。

25 第5図は、還元された水素発生用媒体の入ったカセットが、燃料電池に接続された状態を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 〔実施例1〕

本実施例に用いた鉄化合物の反応システムの概略を第1図に示す。第1図に示す装置は常圧固定床流通式の反応装置であり、反応ガスの一部を採取しガスクロマトグラフで測定した。

反応容器に収納される鉄化合物は以下のような共沈法（尿素法）にて調製した。

5 すなわち、超音波で5分間脱気した水5L中に、硝酸鉄(III)九水和物(Fe  
(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O:和光純薬工業株式会社製)0.194mol、添加する白金族金属の塩化物である塩化ロジウム(RhCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O:和光純薬工業株式会社製)0.006mol、沈殿剤として10molの尿素(NH<sub>2</sub>  
(CO)NH<sub>2</sub>:和光純薬工業株式会社製)を加え、溶解させた。混合溶液を攪  
10 担しながら90℃に加熱し、3時間同温度に保持した。反応終了後16時間放置  
・沈殿させ、吸引ろ過を行った。沈殿を80℃で24時間乾燥させ、その後、  
100℃で5時間、300℃で5時間、500℃で10時間空気焼成を行った。  
試料中の添加する白金族原子は、全金属原子の3mol%となるようにした。試  
料は焼成後、乳鉢で粉碎し、顆粒の状態にして実験に用いた。

15 最初に試料を反応容器に入れ、アルゴン（不活性ガス）により系内の空気をバ  
ージした後に、水素を導入し、290℃から550℃まで1分間に7.5℃上昇  
させ、還元による水素の消費が見られなくなるまで550℃に保持し、還元を行  
った。

20 水素による還元反応が終了した後、装置内にアルゴンを導入し、装置内の残留  
水素を排気した。その後、水 $3.6 \times 10^{-3}$  mL/min (200 μmol/min) を気化器により気化させ、キャリアガスとしてアルゴンガスを使用し、  
反応容器に導入し、水分解反応を行わせた。この際、反応容器は120℃から  
600℃まで1分間に4℃上昇させた。

25 第2図は、前述の共沈法（尿素法）にて調製した試料を、Fe含有量が0.2  
gになるように秤量して前記反応に用いた場合の水分解反応の結果（反応温度－  
水素発生速度）を示すグラフである。なお、Rh以外の白金族のIr、Ru、  
Pd、Ptについても、同様に共沈法にて調製して試料を作成し、前述したRh  
と同様にして水分解反応を測定した。

第2図に示したグラフに見られるように、無添加酸化鉄（×記号）は300℃

以下では水素の発生がほとんど無く、約500°Cで水素発生速度が最大となる。一方、R h 添加酸化鉄（○記号）は、300°C以下の低温でも十分な水素の発生が確認でき、水素発生速度のピークは約350°Cである。I r 添加酸化鉄（●記号）は、R h 添加酸化鉄と同様に300°C以下の低温でも十分な水素の発生が確認でき、水素発生速度のピークは約350～400°Cである。R u 添加酸化鉄（△記号）は、水素発生速度のピークが約400°Cであるが、400°C未満でも無添加酸化鉄の水素発生速度の最高値を越えている。P d 添加酸化鉄（▲記号）は、水素発生速度のピークが約500°Cであるが、400°C付近で既に無添加酸化鉄の水素発生速度の最高値を越えている。P t 添加酸化鉄（□記号）は、水素発生速度のピークが500°C未満であり、450°C付近で既に無添加酸化鉄の水素発生速度の最高値を越えている。

このように第2図のグラフにおいて、白金族添加酸化鉄は水素発生速度のピークが無添加酸化鉄のピークよりもいずれも低温であり且つ高い値を示している。このことから、白金族の金属を酸化鉄に添加することにより、低温で水素を発生させることができ、すなわち、低温で水分解による水素発生速度を高める効果があることが分かる。

### 〔実施例2〕

実施例2は、実施例1と同様に、第1図に示す常圧固定床流通式の反応装置を用い、反応ガスの一部を採取し、ガスクロマトグラフで測定した。

反応容器に収納される鉄化合物は以下のような共沈法（尿素法）にて調製した。すなわち、超音波で5分間脱気した水5L中に、硝酸鉄(III)九水和物（F e (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O：和光純薬工業株式会社製）0.188mol、添加する第1の金属（白金族）の塩化物である塩化ロジウム（R h C l<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O：和光純薬工業株式会社製）0.006mol、添加する第2の金属の塩化物である硝酸アルミニウム（A l (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O：和光純薬工業株式会社製）0.006mol、沈殿剤として10molの尿素（N H<sub>2</sub>(CO)NH<sub>2</sub>：和光純薬工業株式会社製）を加え、溶解させた。混合溶液を攪拌しながら90°Cに加熱し、3時間同温度に保持した。反応終了後16時間放置・沈殿させ、吸引ろ

過を行った。沈殿を 80 °C で 24 時間乾燥させ、その後、100 °C で 5 時間、  
300 °C で 5 時間、500 °C で 10 時間空気焼成を行った。試料中の試料中の添  
加する第 1 の白金族原子および第 2 の添加金属原子は、それぞれ全金属原子の 3  
mo 1 % となるようにした。試料は焼成後、乳鉢で粉碎し、ペレット状に成形し  
た。

最初に試料を反応容器に入れ、窒素（不活性ガス）により系内の空気をバージ  
した後に、水素を導入し、470 °C で 1 時間、還元反応を行った。

水素による還元反応が終了した後、装置内に窒素を導入し、装置内の残留水素  
を排気した。その後、反応容器を 300 °C に加熱し、水 0.1 mL / min  
(5556 μmol / min) を気化器により気化させ、キャリアガスとして窒  
素ガスを使用し、反応容器に導入し、水分解反応を行った。

上記の水分解反応が終了した後、再度還元反応を行い、水分解反応を計 3 回行  
った。

第 3 図は、前述の共沈法（尿素法）にて調製した試料を、Fe 含有量が 4.0  
g になるように秤量し、前述の方法により発生した水素の総量を比較したグラフ  
である。なお、Rh-A1 の組合せ以外に、白金族の Pt、Ru、Pd、Ir と  
A1 の組合せ、Rh と Mo の組合せ、A1 および Mo についても、それぞれ同様  
に共沈法にて調製して試料を作成し、前述した Rh と同様にして発生した水素の  
総量を測定した。

第 3 図に見られるように、Rh を単独で添加した酸化鉄は、無添加の酸化鉄と  
比較して水素発生量が遥かに多く、A1 や Mo を単独で添加した酸化鉄と比較し  
ても、1 回目および 2 回目は水素発生量が多く、3 回目においても水素発生量は  
同程度である。

また、Rh の他に第 2 の添加金属として A1 を添加した酸化鉄 (Rh-A1 添加  
酸化鉄) は、無添加の酸化鉄と比較して水素発生量が遥かに多く、A1 や Mo  
を単独で添加した酸化鉄と比較しても水素発生量が多く、しかも、繰り返しによ  
る劣化が見られない。更に、第 3 図に見られるように、Pt-A1 添加酸化鉄、  
Ru-A1 添加酸化鉄、Pd-A1 添加酸化鉄、Rh-Mo 添加酸化鉄も、Rh  
-A1 添加酸化鉄と同様の傾向がある。

このことから、第1の金属である白金族（R h、I r、R u、P d、P t、O s）が水素発生効率向上に寄与することが分かり、同時に還元反応を速める効果があることが分かる。これは本実施例で、還元条件を一定にして還元を行うことで、発生した水素の量すなわち再酸化量により、還元が行われた量が推察できるため、還元速度の差を見ることができる。

また、第2の添加金属であるA l、M oは水素発生効率向上に寄与する効果だけではなく、繰り返しによる劣化を起こさない効果もある。第2の添加金属としては、A l、M oが好ましいが、T i、Z r、V、N b、C r、G a、M g、S c、N iおよびC uでもよい。

従って、鉄に添加する金属が第1の白金族だけでも、水素発生効率向上に大きく寄与し、更に、前記第2の金属を添加することにより水分解反応の活性を繰返し維持できるので、水分解・還元反応を繰返しても非常に安定して水素を発生させることができる。

#### 15 [発明の産業的な実施の形態]

本発明を産業的に実施する形態を第4図に示す。第4図は本発明の、水素発生用媒体9が入った反応容器1と水を供給するための装置2を管で結合させた構成であり、水素を供給するためのカセット10とした、システムの一実施例を示す概略図面である。

20 水素発生用媒体9は本発明の金属が添加された酸化鉄であり、鉄若しくは酸化鉄を主成分とし、これにR h、I r、R u、P d、P tおよびO sのうちの少なくともいずれか一つの金属が添加されたもの、または鉄若しくは酸化鉄を主成分とし、これにR h、I r、R u、P d、P tおよびO sのうちの少なくともいずれか一つの金属と、T i、Z r、V、N b、C r、M o、A l、G a、M g、S c、N iおよびC uのうちの少なくともいずれか一つの金属とが添加されたものである。

水分解・還元反応を行う反応容器1は、水を供給するための装置2と管3で接続され、水を供給するための装置2は、不活性ガスまたは空気を導入する管4と接続される。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウムなどである。

窒素（不活性ガス）は、反応を潤滑に行うためのキャリヤガスとして、または系内の空気（酸素）をパージするために使用されるが、必ずしも必要としない。空気は水分解反応の際に、空気と還元された酸化鉄の反応による反応熱を、水分解反応に利用する場合に用いられるが、必ずしも必要としない。また、空気の代わりに酸素のみや酸素を含んだ前述の不活性ガスでもよい。カセット10内の水は、必要に応じてカセット10外部から水供給装置に補充することができるよう、管5が接続される場合もある。

反応容器1は水素や水蒸気排出のための管6と接続され、水分解反応を行い、発生させた水素を、固体高分子型燃料電池など水素を必要とする系に送られる。  
10 水分解・還元反応や水を気化させるための熱を供給する熱源としてヒータ7がカセット10内部に設置されている。熱源は一般的に使用される電気炉、ヒータ、誘導加熱、触媒燃焼加熱、化学反応による発熱のいずれでもよい。反応容器1はステンレススチール、アルミなどの金属やアルミナ、ジルコニアなどのセラミックス、フェノール、ポリフェニレンサルファイドなど耐熱性プラスチックなどで作られ、熱や内外圧力に耐え得る構造をとっている。  
15

カセット10内にはシリカ繊維などの断熱材7aが挿入され、カバー11で覆われている。カセット10のガス導入排出口にはそれぞれフィルター8が設けられている。

また、第4図に示した実施例ではカセット10の内部に水供給装置2を設けているが、これを設けずに水供給口管5から反応容器1内に直接に水を供給するようにしてもよい。また、水分解反応に窒素を用いない場合は、水供給口管5はなくてもよく、管4から水を供給してもよい。更に、この実施例ではカセット10の内部にヒータ7を設置しているが、ヒータをカセット10に設けずに、カセットとは別に設置するようにしてもよい。

25 第5図は、還元された水素発生用媒体の入ったカセット10が、燃料電池20に接続された状態を示す。還元された水素発生用媒体と水が反応し、カセット10から水素が発生する。発生した水素は固体高分子型燃料電池20と接続された管15を通して、固体高分子型燃料電池の燃料極21へ供給される。固体高分子型燃料電池の空気極22へは空気が導入され、水素と空気中の酸素の反応によ

り、電気エネルギーが取り出される。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、鉄または酸化鉄に白金族の金属を添加したことにより、低温で水素を発生させることができ、しかも水素発生速度が早い。そして、一定温度での水素発生総量も多くできる。

更に、本発明によれば、鉄または酸化鉄に白金族の金属と前述の第2の金属とを添加したことにより、水素発生総量を多くできると共に、水分解・還元反応を繰返しても、活性が低下せず、水素発生総量は多いままである。従って、水素を発生し終わった酸化・還元鉄媒体を再び還元することでリサイクルできる。

本発明によれば、単位重量あたりの水素発生反応速度、水素発生総量が向上したことにより、固体高分子型燃料電池などの水素を必要とする系に、非常に効率的に水素を供給することができる。

本発明で添加する鉄以外の金属が、高価な金属だとしても、反応効率向上には 0.1～30 m o l % の少量で効果があるため、低コストで水素製造を行うことができる。

また、本発明ではカセットから発生するガスは純粋な水素と水蒸気以外の不純物は含まないため、低温作動型燃料電池（固体高分子型、リン酸型、KOH型など）の燃料極を被毒することなく、CO除去装置も必要でなくシンプルなシステムで構成されることより、経済的な効果が大きい。

## 請 求 の 範 囲

1. 鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に、R h、I r、R u、P d、  
5 P t およびO s のうちの少なくともいずれか一つの金属を添加することを特徴とする水素製造方法。

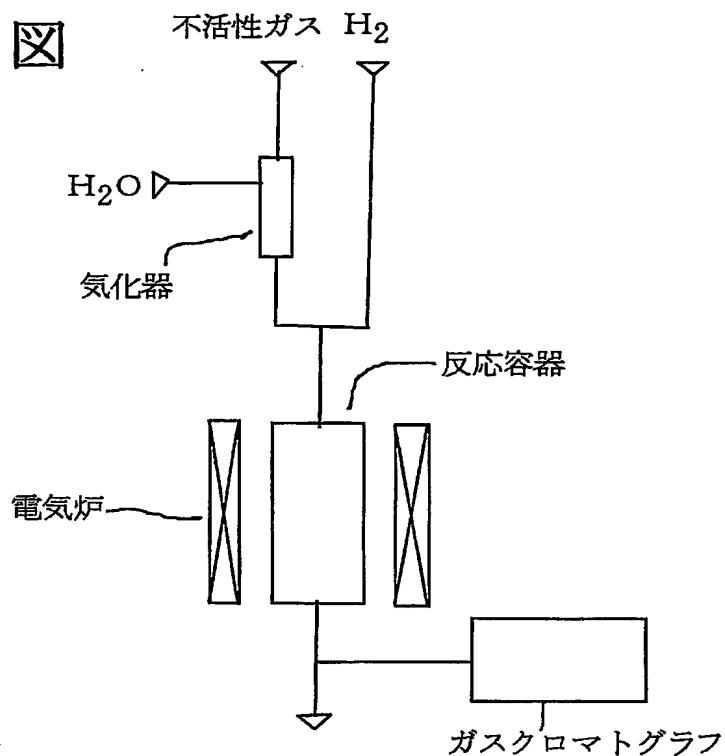
2. 鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に、R h、I r、R u、P d、  
P t およびO s のうちの少なくともいずれか一つの金属と、T i、Z r、V、N  
10 b、C r、M o、A l、G a、M g、S c、N i およびC u のうちの少なくとも  
いずれか一つの金属とを添加することを特徴とする水素製造方法。

3. 前記金属の添加を共沈法により行うことを特徴とする請求項1または2記載の水素製造方法。

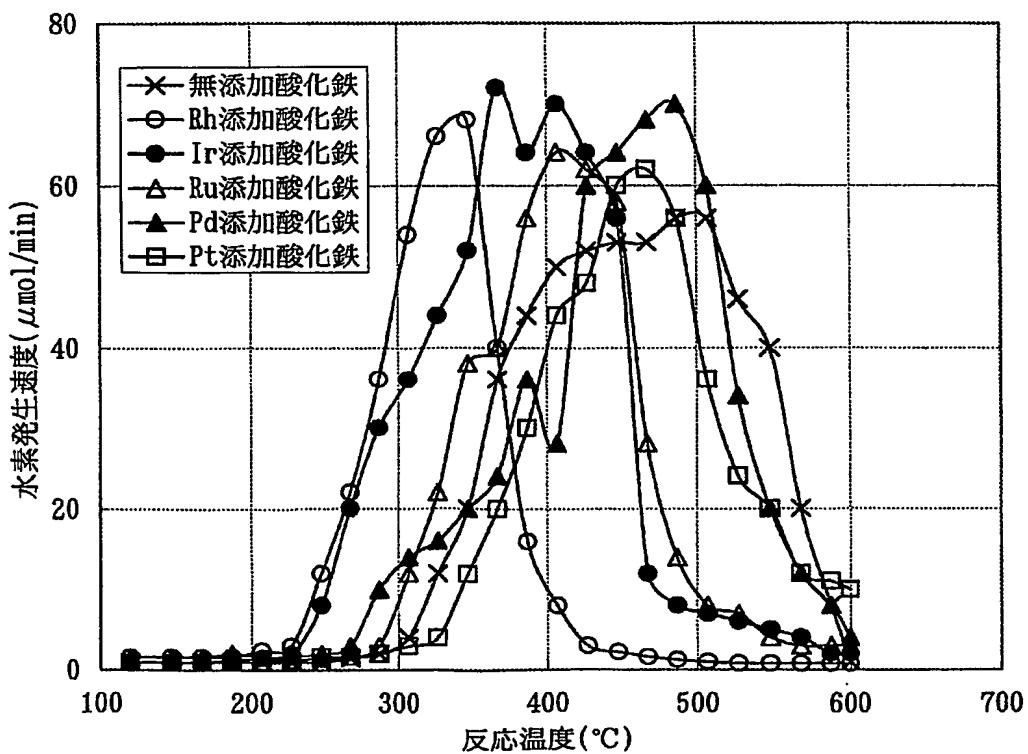
4. 内部に水素発生用媒体が収納されるとともに少なくとも2つの配管取付け手段を具備した可搬カセットからなり、前記水素発生用媒体が鉄または酸化鉄を主成分とし、これにR h、I r、R u、P d、P t およびO s のうちの少なくともいずれか一つの金属が添加されたものであり、該カセットは前記配管取付け手段の一方を介して水または水蒸気が注入されて、水が分解して発生した水素を、他方の連結孔配管取付け手段から水素消費装置へ供給可能であることを特徴とする水素供給装置。  
20

5. 内部に水素発生用媒体が収納されるとともに少なくとも2つの配管取付け手段を具備した可搬カセットからなり、前記水素発生用媒体が鉄または酸化鉄を主成分とし、これにR h、I r、R u、P d、P t およびO s のうちの少なくともいずれか一つの金属と、T i、Z r、V、N b、C r、M o、A l、G a、  
25 M g、S c、N i およびC u のうちの少なくともいずれか一つの金属とが添加されたものであり、該カセットは前記配管取付け手段の一方を介して水または水蒸気が注入されて、水が分解して発生した水素を、他方の連結孔配管取付け手段から水素消費装置へ供給可能であることを特徴とする水素供給装置。

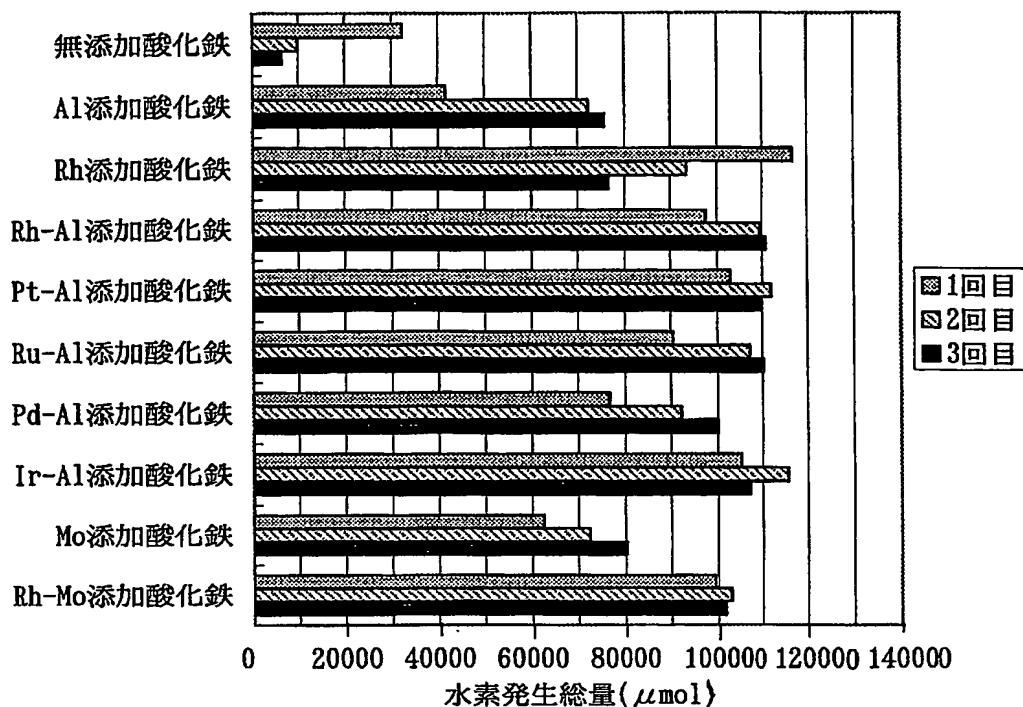
第1図



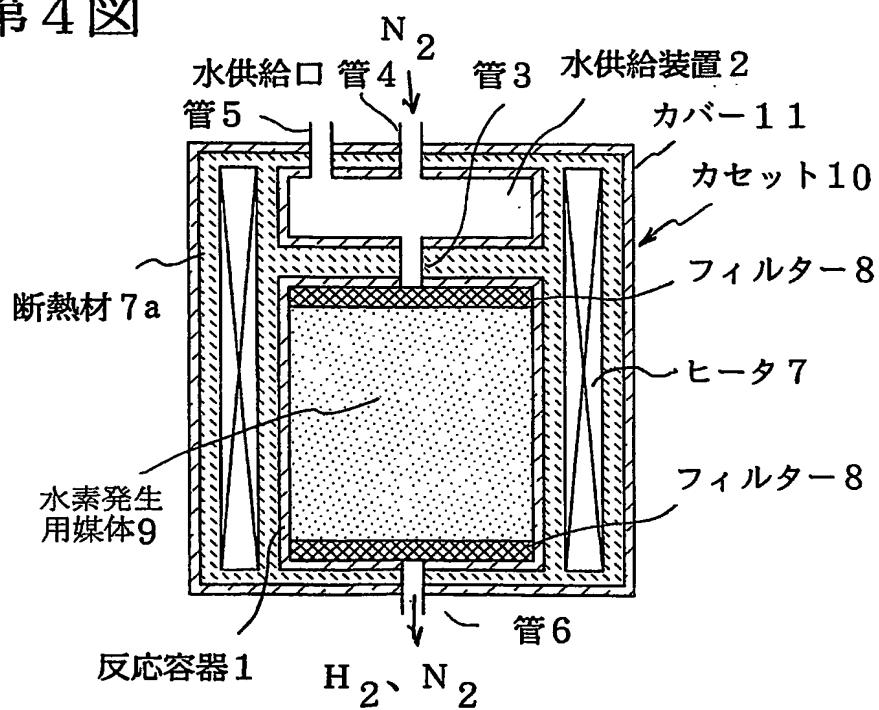
第2図



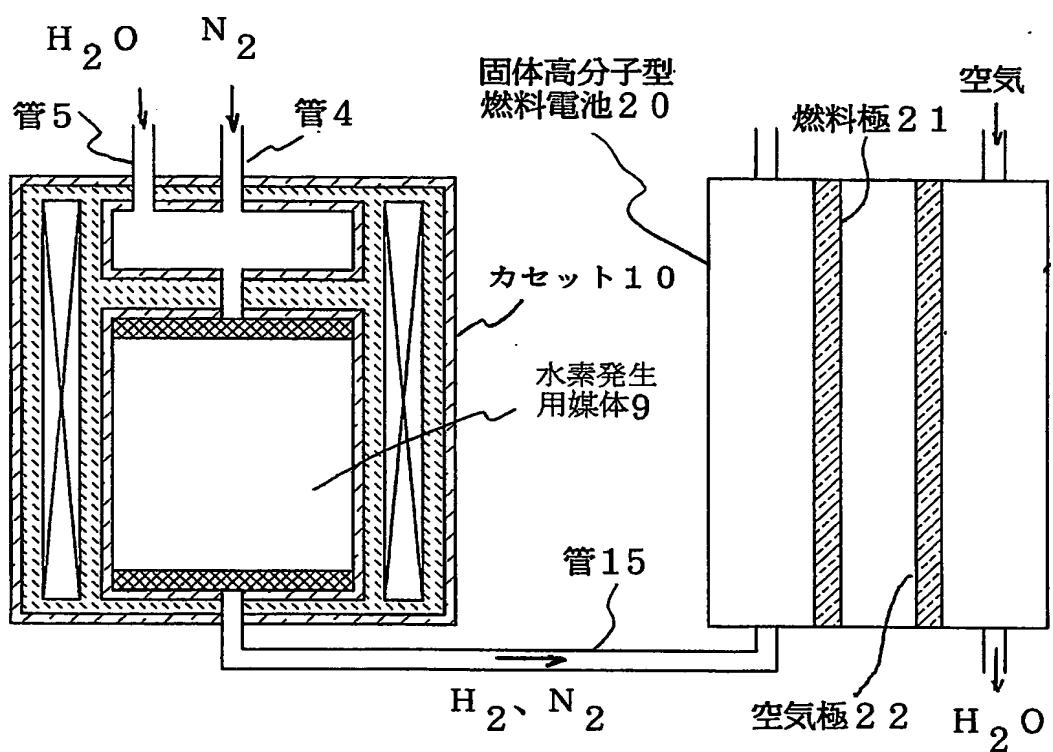
## 第3図



## 第4図



## 第5図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B3/10, 3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B3/06-3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-095803 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 14 June, 1982 (14.06.82), Full text (Family: none)	1-3
Y		4, 5
X	JP 57-048343 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 19 March, 1982 (19.03.82), Full text (Family: none)	1, 2
Y		4, 5
Y	JP 03-267558 A (Iseki & Co., Ltd.), 28 November, 1991 (28.11.91), Claims; Fig. 1 (Family: none)	4, 5

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 July, 2003 (15.07.03)

Date of mailing of the international search report  
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/06050

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 04-100518 A (Iseki & Co., Ltd.), 02 April, 1992 (02.04.92), Claims; Fig. 1 (Family: none)	4, 5
Y	JP 30-871 B1 (Saban S.A. Societe Holdings), 12 February, 1955 (12.02.55), Page 1, left column; Claims; Figs. 1, 2 (Family: none)	4, 5
P,A	WO 02/081368 A1 (Uchiya Thermostat Kabushiki Kaisha), 17 October, 2002 (17.10.02), Abstract; Claims (Family: none)	1-5

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C17 C01B3/10, 3/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C17 C01B3/06-3/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 57-095803 A (パブコック日立株式会社)	1-3
Y	1982. 06. 14 全文 (ファミリーなし)	4, 5
X	J P 57-048343 A (パブコック日立株式会社)	1, 2
Y	1982. 03. 19 全文 (ファミリーなし)	4, 5
Y	J P 03-267558 A (井関農機株式会社) 1991. 11. 28 特許請求の範囲、第1図 (ファミリーなし)	4, 5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

15. 07. 03

## 国際調査報告の発送日

29.07.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

平塚 政宏



4G 9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 04-100518 A (井関農機株式会社) 1992. 04. 02 特許請求の範囲、第1図 (ファミリーなし)	4, 5
Y	JP 30-871 B1 (サーバン、エス、アー、ソシエテ、ホールディング) 1955. 02. 12 第1頁左欄、特許請求の範囲、第1図、第2図 (ファミリーなし)	4, 5
P, A	WO 02/081368 A1 (ウチヤ・サーモスタッフ株式会社) 2002. 10. 17 要約 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5